Über

Magnesium-Diphenyl.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt

von

Fritz Waga
aus Halle a./S.

Tübingen,
Druck von W. Armbruster & O. Riecker.
1894.

Über

Magnesium-Diphenyl.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt

von

Fritz Waga
aus Halle a./S.

Tübingen,
Druck von W. Armbruster & O. Riecker.
1894.

Von der Fakultät angenommen am 6. Juni 1894.

Dem lieben Grossvater

Wilkendorf

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer im chemischen Hauptlaboratorium begonnen und im chemischen Universitäts-Institute zu Halle a/S. fortgesetzt und zu Ende geführt. Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Lothar v. Meyer, Herrn Professor Dr. O. Döbner und Herrn Professor Dr. K. Seubert danke ich an dieser Stelle für die vielseitige Unterstützung, welche mir dieselben jeder Zeit zu Teil werden liessen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0057

Einleitung.

Über die Alkylverbindungen des Magnesiums sind erst in neuester Zeit genauere Untersuchungen von Philipp Löhr [1]) und Hermann Fleck [2]) ausgeführt worden.

Obwohl W. Hallwachs und A. Schafarik [3]) schon im Jahre 1858 die Einwirkung von Jodaethyl auf Magnesium beobachteten und später auch A. Cahours [4]) über ausgeführte Reaktionen von Jodmethyl und Jodaethyl auf Magnesium Mitteilungen gemacht hat, so sind die von diesen Forschern erhaltenen Resultate einerseits nur unvollkommen, andererseits aber stehen die Angaben, welche Cahours gemacht hat, in direktem Widerspruch zu den in jüngster Zeit gewonnenen Resultaten.

A. Cahours giebt an, dass Jodmethyl und Jodaethyl auf Magnesiumfeile schon bei gewöhnlicher Temperatur überaus heftig einwirke und dass nach dem Erhitzen auf 120 bis 130° sich neben Jodmagnesium und Jodmethyl bezw. Jodaethyl in beiden Fällen eine farblose, sehr flüchtige, stark lauchartig riechende Flüssigkeit bilde, die an der Luft sich entzünde und Wasser zersetze. — Die eingehenden Untersuchungen, welche Löhr über die Methyl-, Aethyl- und Propylverbindung des Magnesiums gemacht

1) Inaugural-Dissertation. Tübingen, 1889. Liebig's Annalen **261**, 72.
2) Inaugural-Dissertation. Tübingen, 1892. Liebig's Ann. **276**, 129.
3) Annalen 109, 206.
4) Annalen 114, 240.

hat, haben bewiesen, dass diese Verbindungen keine leicht bewegliche Flüssigkeiten, sondern feste, nicht flüchtige Körper sind.

Übersicht der bis jetzt gewonnenen Resultate.

Die Darstellung der Magnesium-Alkyle in der Fettreihe geschieht nach der von Philipp Löhr angegebenen Methode durch Erhitzen aus den entsprechenden Quecksilberalkylverbindungen mit Magnesiumpulver.

Auf demselben Wege ist es auch Fleck gelungen, die Phenylverbindung des Magnesiums in der aromatischen Reihe darzustellen.

Die entstehenden Organometalle des Magnesiums bilden graugelbe, voluminöse Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, durch Wasser überaus heftig zersetzt zu werden und der Luft ausgesetzt sich zu entzünden.

Fleck hat ausserdem Jodaethyl auf verschiedene Amalgame einwirken lassen und gefunden, dass obwohl Jodaethyl auf Magnesiummetall nur schwierig reagiert, die Bildung von Magnesiumaethyl durch Einwirkung von Jodaethyl auf Magnesium-Amalgam rasch eintritt.

Auch Reaktionen mit einigen Säurechloriden auf die metallorganischen Magnesiumverbindungen sind ausgeführt worden. So entsteht durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Magnesiumdimethyl und auf Magnesiumdiaethyl-Trimethylcarbinol. Benzalchlorid und Magnesiumdiphenyl geben Triphenylmethan, und Phosphortrichlorid wirkt auf Magnesiumdiphenyl in der Weise so ein, dass Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2$ PCl neben anderen Produkten gebildet wird.

Die nachfolgenden Untersuchungen, welche sich der Arbeit von Fleck direkt anschliessen, wurden in der Ab-

sicht ausgeführt, die Eigenschaften des Magnesium-Diphenyls weiter zu studieren, um für die Folge es vielleicht zu ermöglichen, die Anwendung der so überaus giftigen Quecksilberverbindung zu vermeiden.

Darstellung des Magnesium-Diphenyls.

Die Beobachtungen, welche Fleck bei der Darstellung des Magnesiumdiphenyls angegeben hat, haben sich nicht in allen Fällen bestätigt. Nach der von Fleck angegebenen Methode werden in eine leicht schmelzbare Glasröhre von geeignetem Durchmesser (circa anderthalb Centimeter) und Länge (circa 40—50 Centimeter) 10 oder 20 Gramm Quecksilberdiphenyl und etwas mehr als die berechnete molekulare Menge trockenes Magnesiumpulver hinzugefügt. Nachdem die so beschickte Röhre zur doppelten feinen Capillare ausgezogen ist, wird sie luftleer gepumpt und verschlossen. Bei einer fünf- bis sechsstündigen Erhitzung auf 200—210° soll nun vollständige Reaktion eintreten und bei einer etwaigen Überschreitung dieser genau innezuhaltenden Reaktionstemperatur auf etwa 220° soll die entstandene Verbindung verkohlen, theerartige braune Körper bilden, aus denen beim Behandeln mit Benzol unreine Platten von Diphenyl sich ausscheiden.

Bei den von mir angestellten Versuchen hat sich gezeigt, dass zwar die Reaktion in der von Fleck angegebenen Weise eintritt, aber sie lässt auch unter Beobachtung der vorgeschriebenen Bedingungen sehr oft im Stich. Es wurde beobachtet, dass ein zwanzig- bis dreissig- selbst vierzigstündiges Erhitzen des Rohres auf 200—210° häufig keinen Einfluss auf die Körper ausübte und dass bei Überschreitung dieser Temperatur auf ca. 220° plötzlich Reaktion eintrat, ohne jedoch Verkohlung herbeizuführen. Um

diese eigentümlich verschieden auftretende Art der Reaktion gleichartiger zu gestalten, wurden mehrere Versuche ausgeführt. Dem Quecksilberdiphenyl und Magnesiummetall, in der vorgeschriebenen Menge angewendet, wurden Magnesium im Überschuss — Quecksilber im Überschuss — Chlorammonium — Quecksilberphenylchlorid — Quecksilberchlorid — und Essigester zugesetzt, und diese Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der oben erwähnten Innehaltung der Temperatur von 200—210° ein geringer Zusatz von Quecksilberchlorid zur schnelleren Reaktionsbildung vorteilhaft ist. Durchaus zuverlässig und sicher geht aber die Umsetzung vor sich, wenn man die angewandte Menge Quecksilberdiphenyl und Magnesiummetall mit wenigen Tropfen Essigester schwach durchfeuchtet und sie dann mehrere Stunden einer Temperatur aussetzt, welche bei 180—185° liegt; bei dieser Behandlung hat die Bildung von Magnesium-Diphenyl beinahe nie im Stiche gelassen. Während die Zusätze von Quecksilber und Magnesiummetall ohne wesentlichen Einfluss waren, wirkten Chlorammonium und Quecksilberphenylchlorid entschieden hemmend auf die Umsetzung ein, da derartig beschickte Röhren selbst bei einer Temperatur von 230° und darüber keine Veränderung wahrnehmen liessen. Bemerkenswert ist ferner, dass man mit Sicherheit annehmen muss, dass die Umsetzung nicht nach und nach, sondern, wenn sie einmal begonnen hat, sich sofort weiter fortpflanzt.

Dreher und Otto [1]) haben über das Verhalten des Quecksilberdiphenyls bei höherer Temperatur folgende Beobachtungen gemacht. Bei vorsichtigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt 120° lässt es sich unzersetzt verflüchtigen,

1) Annalen 154, 97.

es sublimirt. Werden dagegen grössere Mengen von der Quecksilberverbindung rasch erhitzt, so destillirt es nur zum Teil ohne Zersetzung zu erleiden, ein anderer Teil zerlegt sich in Kohle, Benzol, Diphenyl und Quecksilber. Vollständig zersetzt wird die Verbindung, wenn man sie durch eine glühende Röhre leitet. Die gelblichgefärbte Flüssigkeit, die dabei auftritt, ist im Wesentlichen eine Auflösung von Diphenyl in Benzol. Und zwar vermuten Dreher und Otto, dass die Zersetzung sich nicht nach der nächstliegenden Gleichung gestaltet:

$$Hg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} = Hg + \begin{matrix}C_6H_5\\|\\C_6H_5\end{matrix}$$

$$3\ \begin{matrix}C_6H_5\\|\\C_6H_5\end{matrix} = 5\ C_6H_6 + 6\ C$$

vielmehr nehmen sie die Umsetzung nach folgender Gleichung an:

$$3\ Hg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} = 3\ Hg + 5\ C_6H_6 + C$$

$$2\ C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_5\\|\\C_6H_5\end{matrix} + 2\ H$$

Dass also zunächst das Quecksilberdiphenyl sich in Quecksilber, Benzol und Kohle zerlegt, und das Benzol in statu nascendi weiterhin teilweise unter Abspaltung von Wasserstoff in Diphenyl übergeht.

Bei der Darstellung des Magnesium-Diphenyls aus der entsprechenden Quecksilberverbindung muss die Temperatur, wie wir oben bemerkt haben, auf ca. 180—185° gehalten werden. Bei dieser Temperatur findet keine vollkommene Zerlegung des Quecksilberdiphenyls statt; man muss

deshalb das im Rohre gebildete Magnesiumdiphenyl wiederholt mit Benzol behandeln, um die noch vorhandene unzersetzte Quecksilberverbindung zu entfernen. Bei 185° kann jedoch die Zersetzung auch nicht soweit vor sich gehen, dass Kohle abgespalten wird, dieselbe konnte bei dieser Reaktionstemperatur niemals wahrgenommen werden. Wohl aber wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass Diphenyl gebildet wird und metallisches Quecksilber sich abspaltet ohne Umsetzung herbeizuführen. Erhitzt man den Inhalt eines derartig zersetzten Rohres stärker, so findet keine weitere Umsetzung mehr statt, die Masse schwärzt sich, es bildet sich Kohle. Würde Diphenyl bei der Umsetzung das Zwischenprodukt bilden, so müsste die Magnesiumverbindung auch entstehen, wenn man Diphenyl und metallisches Magnesiumpulver oder Magnesiumamalgam mit Essigester befeuchtet und im luftleeren Rohre auf 180—185° erhitzt. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Mithin muss man annehmen, dass die Umsetzung nur in der Weise erfolgen kann, dass sobald ein Quecksilberatom aus der Verbindung austritt, dasselbe sofort in statu nascendi durch ein Magnesiumatom ersetzt wird, und wenn dieser Austausch einmal begonnen hat, derselbe ohne Verzug über die ganze Masse des zur Umsetzung disponirten Teiles der Quecksilberverbindung vor sich geht!

Um das Präparat zu reinigen, wird, wie schon erwähnt, die luftleere Röhre unter Benzol geöffnet und nach Eintritt desselben wieder geschlossen. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich niemals der geringste Druck. Ein mehrmaliges Behandeln mit Benzol befreit das Magnesium-Diphenyl von dem noch beigemengten Quecksilberdiphenyl, das hierdurch in Lösung geht. Wird nun das Benzol durch einen Wasserstoff- oder am besten Stickstoffstrom

abgedrückt und hierauf gleiche Teile Äther und Benzol hinzugefügt, so geht das Magnesiumdiphenyl in Lösung und bildet nach Verdunsten des Lösungsmittels im Stickstoffstrome ein leichtes weisslichgelbes voluminöses Pulver. Es zersetzt sich heftig mit Wasser, ist unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther, leicht löslich in heissem Alkohol und Äther-Benzol zu gleichen Teilen.

Einwirkung von Benzolchlorid auf Magnesium-Diphenyl.

Man erhält das auch nach anderen Darstellungsmethoden zu gewinnende Diphenylketon (Benzophenon) $(C_6H_5)_2$ CO, wenn man Quecksilberdiphenyl mit Benzoylchlorid erhitzt. Es sollte nun in analoger Weise untersucht werden, ob auch bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Magnesiumdiphenyl Benzophenon entsteht. Zehn Gramm Magnesiumdiphenyl durch Benzol gereinigt und in Äther-Benzol gelöst, wurden mit etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge Benzoylchlorid in Wechselwirkung gebracht. Es entstand sofort eine bedeutende Temperaturerhöhung und eine schmutzig dunkelgelbe Färbung der gesamten Flüssigkeit. Längere Zeit (24 Stunden) bei Seite gestellt, wurde dieselbe wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit zeigte, dass sich Magnesiumchlorid in Lösung befand. Um den Äther, das Benzol und noch vorhandenes Benzoylchlorid zu beseitigen, wurde die Flüssigkeit mit Wasser erhitzt. Äther und Benzol verdunsten und Benzoylchlorid spaltet sich in Benzoësäure und Salzsäure. Bei Ausführung dieser Operation senkte sich plötzlich von der auf dem siedenden Wasser befindlichen homogenen gelben Flüssigkeit eine dicke, dunkelgelbe Ölschicht zu Boden, welche durch noch mehr-

maliges Behandeln mit heissem Wasser von den oben erwähnten Beimengungen gänzlich befreit wurde. Diese dunkelgelbe Ölschicht erstarrte bei dem Versuche, dieselbe durch den Scheidetrichter zu trennen, so dass den Boden und den Auslauf des Trichters jetzt eine feste Masse bedeckte. Die erhaltene körnige Substanz wurde mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Bemühungen, aus dieser ätherischen Lösung Krystalle zu gewinnen, waren erfolglos, es blieb ein dicklichgelbes Öl zurück. Ein recht günstiges Resultat wurde dagegen beim Behandeln mit absolutem Alkohol erreicht, hier schieden sich wohlausgebildete Rhomboëder aus, welche einen Schmelzpunkt von 26—27° besassen und darauf hindeuteten, dass hier die interessante labile Modifikation des Benzophenons entstanden war. Auch der weitere Nachweis gelang dadurch vollkommen, dass durch Behandeln der Krystalle in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin sich Krystalle bildeten, die einen Schmelzpunkt von ungefähr 135—136° zeigten und somit die charakteristische Verbindung des Benzophenonhydrazons $(C_6H_5)_2\ CN_2HC_6H_5$ bildeten.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Magnesiumdiphenyl geht daher nach folgender Gleichung vor sich:

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5CO\,Cl = Mg\,Cl_2 + 2\,C_6H_5\,CO\,C_6H_5.$$

Einwirkung von Acetylchlorid auf Magnesium-Diphenyl.

Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Magnesiumdiphenyl hatte sich der einfachste Repräsentant der rein aromatischen Ketone gebildet, es wurde der Versuch angestellt, durch Einwirkung anderer Säurechloride auf

Magnesiumdiphenyl gemischte Ketone zu erhalten. Aus Benzol durch Acetylchlorid in Gegenwart von Chloraluminium entsteht nach der Friedel- und Crafts'schen Methode Acetophenon, ein Phenylmethylketon. Dasselbe bildet sich auch nach Popow [1]) wenn man Zinkmethyl mit Benzoylchlorid behandelt. Es war deshalb zu erwarten, dass Magnesiumdiphenyl und Acetylchlorid in ähnlicher Weise in Wechselwirkung treten würden.

Angewandt wurden auf 12 Gramm gereinigtes Magnesiumdiphenyl zwei Molekulargewichte Acetylchlorid. Bei der Vereinigung des Organometalls mit dem angewandten Reagens fand eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung statt, so dass die Äther-Benzollösung in Sieden gerieth. Die Reaktion wurde durch schnelles Abkühlen gemässigt und das Produkt 24 Stunden der weiteren Einwirkung überlassen. Der entstandene Niederschlag, durch Filtration gesondert, bestand aus Magnesiumchlorid. Das Filtrat wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Nachdem auf dem Wasserbade zuerst der Äther und das Benzol übergegangen waren und die Temperatur auf einige 80° gestiegen war, fand keine weitere Destillation statt. Das Kühlerrohr und das Wasserbad wurden entfernt und der im Kölbchen zurückgebliebene dunkle harzige Rückstand weiter erhitzt. Die Temperatur stieg schnell auf ca. 200°, blieb hier konstant, und eine gelblich ölige Flüssigkeit von dem eigenartigen angenehmen Geruche des Acetophenons bildete jetzt das Destillat. Der Versuch, die gewonnene Flüssigkeit, welche sich in Alkohol leicht löste, zur Krystallisation zu bringen, misslang auch in Kältemischung. Dagegen hatten sich beim Behandeln mit

1) Ber. B. 4, 720.

Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung feine weisse Nädelchen gebildet, welche den für Acetophenonphenylhydrazin charakteristischen Schmelzpunkt von 105° besassen.

Das erhaltene Produkt war somit unzweifelhaft ein Keton und zwar das einfachste gemischte Keton das Acetophenon. Die Umsetzung erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + 2\,C_2H_3\,O\,Cl = Mg\,Cl_2 + 2\,CH_3\,CO\,C_6H_5.$$

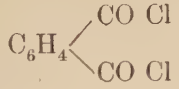
Phtalylchlorid und Magnesium-Diphenyl.

Lässt man auf gereinigtes und durch Äther-Benzol in Lösung gebrachtes Magnesiumdiphenyl Phtalylchlorid einwirken, so findet eine heftige Reaktion statt und muss man durch Eiskühlung die hohe Temperatur und die stürmische Einwirkung mässigen. Man beobachtet, dass beim Hinzufügen des Säurechlorids sich zuerst ein Niederschlag bildet, der jedoch beim Durchschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. Wenn die angewandte berechnete Menge Phtalylchlorid hinzugefügt ist, resultirt eine vollkommen klare durchsichtige Flüssigkeit. Wird das erhaltene Produkt mit heissem Wasser wiederholt geschüttelt und erhitzt, so zeigt die Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit, dass Magnesiumchlorid sich in Lösung befindet. Man behandelt nun den öligen Rückstand so lange mit heissem Wasser, bis kein Magnesiumchlorid mehr nachweisbar ist und fügt zuletzt dem Wasser beim Auskochen etwas Kalilauge hinzu, um auch die letzten Reste des etwa noch vorhandenen Phtalylchlorids zu beseitigen. Bei Wiederholung dieser Operation erstarrte plötzlich die ölige Flüssigkeit zu einer festen Masse. Diese hellgelbe Masse wurde getrocknet, mit Alkohol aufgenommen und mit Tier-

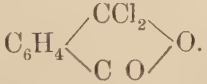
kohle behandelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden prächtige perlmutterglänzende Krystalle in Plättchenform erhalten, welche bei einer Temperatur von über 200° unzersetzt sublimirten. Das Sublimat, bestehend aus kleinen Plättchen, zeigte prachtvolle Fluorescenz. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkalien und verdünnten Säuren, leicht löslich in heissem Alkohol. Mit rauchender Salpetersäure behandelt, trat schöne, blauviolette Farbenreaktion ein, welche auf Zusatz von Wasser allmälig verschwand; ein Niederschlag entstand dabei nicht, wohl aber hatte sich Nitrobenzol gebildet.

Durch diese charakteristischen Eigenschaften war deutlich bewiesen, dass die gefundene Substanz nicht, wie man vermutete, Phtalophenon sein konnte, denn 1) liegt der Schmelzpunkt des letzteren bei 115° und 2) liefert Phtalophenon mit rauchender Salpetersäure behandelt einen flockigen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren und Reduciren in Diamidodiphenylphtalid übergeführt werden kann. Die Vermutung der betreffenden Körper enthalte vielleicht noch Chlor, fand durch die ausgeführte Analyse ihre Bestätigung. Die quantitative Bestimmung des Chlors nach Carius ergab 13,9 %.

Die Konstitution des Phtalylchlorids ist nicht wie man annehmen sollte:

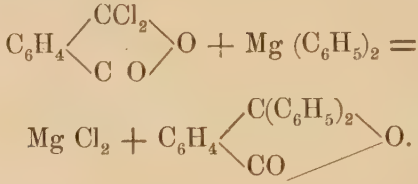


sondern nach Friedel und Crafts:

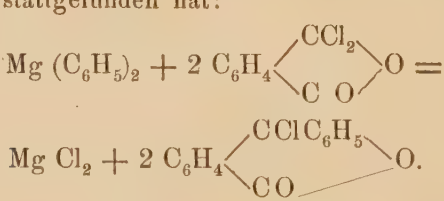


Würde die Reaktion glatt verlaufen sein, so hätte eine Umsetzung in analoger Weise stattgefunden, wie es

beim Benzoylchlorid und Acetylchlorid geschehen ist, nach folgender Gleichung:



Das Resultat der Untersuchung hatte ergeben, dass neben der Bildung von Chlormagnesium, hier ein Körper entstanden war, der ausser Chlor auch noch, wie oben bemerkt, eine Phenylgruppe enthielt, was durch die Bildung des Nitrobenzols erwiesen war. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass hier nur ein Chloratom durch eine Phenylgruppe ersetzt ist und die Umsetzung nach folgender Gleichung stattgefunden hat:



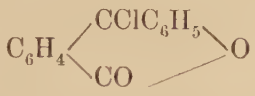
Berechnet man für dies Chlorsubstitutionsprodukt des Phtalophenons den Prozentgehalt an Chlor, so ergiebt sich:

Berechnet:	Gefunden:
14,3 %.	13,9 %.

Es ist also die Annahme durchaus gerechtfertigt, dass nicht beide, sondern nur ein Chloratom durch die Phenylgruppe ersetzt ist und in Folge dessen findet auch in diesem Falle die für Phtalylchlorid nach Friedel und Crafts angenommene Konstitution ihre Bestätigung, dass die Chloratome direkt an das Kohlenstoffatom gelagert sind und deshalb beide schwerer durch andere Radikale

zu ersetzen sind, als dies sonst bei den Säurechloriden nach der allgemeinen Zusammensetzung RCOCl der Fall ist.

Nicht unterlassen möchte ich noch darauf hinzuweisen, dass dies chlorirte Phtalophenon



isomer ist mit dem Chlorid der Benzoylbenzoësäure:

$$C_6H_5—CO—C_6H_4—CO\,Cl.$$

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Magnesium-Diphenyl.

Die leichte Zersetzbarkeit des Magnesiumdiphenyls berechtigte zu der Annahme, dass beim Behandeln von Sulfurylchlorid mit Magnesiumdiphenyl unter Bildung von Magnesiumchlorid Sulfobenzid entstehen und die Umsetzung demgemäss nach folgender Gleichung eintreten würde:

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + SO_2\,Cl_2 = Mg\,Cl_2 + (C_6H_5)_2\,SO_2.$$

Angewandt wurden 10 Gramm gereinigtes Magnesiumdiphenyl. Die Einwirkung des Chlorids auf die metallorganische Verbindung ist auch hier eine sehr heftige, man muss durch Kühlen und allmäligen tropfenweisen Zusatz des Sulfurylchlorids ein zu starkes Erhitzen bei Ausführung der Reaktion vermeiden. Noch einige Zeit nach Beendigung der Operation erwärmt man die Flüssigkeit mässig auf dem Wasserbade und trennt dann Niederschlag und Filtrat. Der Niederschlag war Magnesiumchlorid. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, wobei das Entweichen von SO_2-Dämpfen deutlich wahrgenommen werden konnte. Der Rückstand wurde mit Benzol aufgenommen, die erhaltenen Plättchen bestanden

aus Diphenyl. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Magnesiumdiphenyl lässt sich demnach durch nachstehende Gleichung formulieren:

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + SO_2\,Cl_2 = C_6H_5{-}C_6H_5 + Mg\,Cl_2 + SO_2.$$

Benzolsulfochlorid und Magnesium-Diphenyl.

Über die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Benzolsulfochlorid hat Otto [1]) Nachstehendes berichtet. Beide Körper wirken beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke gar nicht oder nur ganz unbedeutend auf einander ein. Bei achtstündigem Erhitzen von in Benzol gelöstem Quecksilberdiphenyl und Benzolsulfochlorid tritt Bräunung der Flüssigkeit ein, Quecksilber wird in geringer Menge abgeschieden, aber keine Spur Quecksilberphenylchlorid wird gebildet. Im geschlossenen Rohre auf 160° erhitzt, tritt gleichfalls Dunkelfärbung ein und wird neben Quecksilberphenylchlorid auch Sulfobenzid gebildet; wenn gleich die Menge des entstandenen Sulfobenzids in keinem Verhältnis zu den angewandten Mengen steht. Auch die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Quecksilberdiphenyl ohne Benzol hat keinen Erfolg, denn obwohl die Reaktion hier lebhafter vor sich geht, entwickeln sich Quecksilber und Benzoldämpfe, Salzsäure und Diphenyl spalten sich ab und theerartige Produkte bleiben zurück.

Wird dagegen Magnesiumdiphenyl (angewandte Menge 12 Gramm) in Äther-Benzol gelöst und Benzolsulfochlorid hinzugefügt, so tritt sofort unter ganz bedeutender Wärmeentwickelung eine sehr lebhafte Reaktion ein.

Die Äther-Benzollösung geräth in Sieden und man muss schnell für gute Abkühlung sorgen. Gleichzeitig

1) Ber. 18, 248.

entsteht ein schmutzig gelber Niederschlag, der sich in seiner Farbe nicht verändert, obwohl die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine tiefbraune Färbung annimmt. Der Niederschlag erwies sich als Magnesiumchlorid. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der erhaltene krystallinische Rückstand mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt und umkrystallisirt. Die erhaltenen farblosen Plättchen besassen den für Sulfobenzid angegebenen Schmelzpunkt von 128° und zeigten ferner Übereinstimmung mit den anderen charakteristischen Eigenschaften desselben. Die Ausbeute war zwar auch nur eine sehr geringe und betrug nicht vielmehr als ca. ein Gramm; doch im Vergleich zu jener bei Anwendung von Quecksilberdiphenyl beinahe noch einmal so gross. Während bei dem Quecksilberdiphenyl wieder nur eine Phenylgruppe in Wechselwirkung tritt und durch ein anderes Radikal ersetzt wird nach der Gleichung:

$$Hg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5\,SO_2\,Cl = Hg\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!SO_2$$

werden bei dem Magnesiumdiphenyl beide Phenylgruppen durch Chlor ersetzt, so dass die Umsetzung folgendermassen vor sich geht:

$$Mg\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + 2\,\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\!\!>\!SO_2 = Mg\,Cl_2 + 2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!SO_2.$$

Arsentrichlorid und Magnesium-Diphenyl.

Die organischen Arsenverbindungen sind zum ersten Male eingehender von Bunsen untersucht worden; in neuerer Zeit haben W. La Coste und A. Michaelis [1])

1) Ber. 10, 622. 11, 1863. Annalen 201, 184 und folg.

auch die Darstellung aromatischer Arsenverbindungen ausgeführt.

Lässt man Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl einwirken, so geht die Reaktion in der Weise vor sich, dass Quecksilberchlorid und Monophenylarsenchlorür gebildet werden. In analoger Weise wurde der Versuch mit dem Magnesiumdiphenyl vorgenommen.

Wenn die Operation ein günstiges Resultat liefern soll, so ist es notwendig, Arsentrichlorid in bedeutendem Überschusse anzuwenden und zwar am besten die fünffache Menge der theoretisch berechneten. Zehn Gramm gereinigtes und in Lösung gebrachtes Magnesiumdiphenyl wurde in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen in Arsentrichlorid eingetragen. Die Reaktion geht unter bedeutender Wärmeentwickelung vor sich, und wurde der Kolbeninhalt nach Beendigung der Operation noch etwa eine Stunde im Wasserbade mässig erwärmt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich dunkler und der ausgeschiedene, durch Filtration getrennte Niederschlag erwies sich als Magnesiumchlorid. Zweckmässig ist es, den Niederschlag vorher noch einmal mit Arsenchlorür auszuziehen und dann die beiden erhaltenen Filtrate der fraktionirten Destillation zu unterwerfen. Es ist notwendig, durch Hinzufügen einiger feinen Capillarröhrchen in das Fraktionirkölbchen das auftretende Stossen der Flüssigkeit beim Erhitzen zu vermeiden. Wenn das überschüssige Arsentrichlorid entfernt ist, steigt die Temperatur rasch auf 250—252° und man erhält ein Destillat, welches etwas milchigtrübe ist und durch erneutes Fraktioniren klar erhalten wird. Die gewonnene Flüssigkeit ist farblos und bricht stark das Licht, der Siedepunkt liegt bei 250—252°. Der Luft ausgesetzt, raucht dieselbe nur

schwach und besitzt besonders in der Wärme einen höchst unangenehmen Geruch. Ausserdem muss ich bestätigen, dass dieselbe auf der Haut eine überaus heftige ätzende Wirkung hervorbringt. Interessant ist auch die Beobachtung, dass die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine mattbläuliche Färbung annimmt.

Die Analyse ergab für Monophenylarsenchlorür

berechnet:	gefunden:
Cl: 31,84 %	Cl: 31,41 %
As: 33,63 %	As: 34,17 %

so dass die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + 2\,As\,Cl_3 = Mg\,Cl_2 + 2\,C_6H_5\,As\,Cl_2.$$

Die Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Magnesium-Diphenyl.

Untersuchungen über organische Zinnverbindungen sind von Ladenburg und Michaelis ausgeführt worden; insonderheit hat Aronheim [1]) eingehende Studien über dieselben gemacht. Nach Angaben von Aronheim entsteht keine metallorganische Verbindung des Zinns, wenn man Zinntetrachlorid auf Benzol einwirken lässt. Unter Bildung von Zinnchlorür spalten sich Diphenyl und Salzsäure ab:

$$Sn\,Cl_4 + 2\,C_6H_6 = Sn\,Cl_2 + (C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Lässt man dagegen Zinntetrachlorid auf Quecksilberdiphenyl einwirken, so entstehen eine ganze Reihe derartiger Verbindungen: zunächst Zinnphenylchlorid, ein ölartiger Körper, aus Ligroin in triplinischen Krystallen vom Schmelzpunkt 42°. Zinnphenylchlorid in Verbindung mit

1) Ber. 10, 2228. Annalen 194, 145 und folg.

Zinnphenylhydroxylchlorid unter 175° schmelzend. Zinnphenylhydroxylchlorid mit etwas Zinnchlorid, Schmelzpunkt 175—187°. Endlich Zinnphenyloxychlorid, Zinnphenyloxyd und Zinnoxyd unschmelzbar.

Genau nach der von Aronheim für Quecksilberdiphenyl angegebenen Methode wurde Zinntetrachlorid mit Magnesiumdiphenyl in Wechselwirkung gebracht.

Die für die angewandte Menge Magnesiumdiphenyl (12 Gramm) theoretisch berechnete Menge Zinntetrachlorid wurde in einem gleichen Volumen Ligroin gelöst und diese Lösung allmälig der Magnesiumdiphenyllösung zugesetzt. Unter prasselndem Geräusch und starker Erwärmung gieng die Reaktion vor sich.

Der entstandene Niederschlag, welcher aus Magnesiumchlorid bestand, wurde abfiltrirt und das Filtrat im Ölbade der Destillation unterworfen. Die Temperatur muss auf 150—160° innegehalten werden, um aus dem Filtrate das meiste überschüssige Zinntetrachlorid und Ligroin zu entfernen. Nachdem dies erreicht war, wurde der Destillationsrückstand mit der dreifachen Menge Wasser versetzt und einige Zeit genau auf 85° erwärmt. Bei gewissenhafter Beobachtung dieses Verfahrens soll nun beim Erwärmen auf die vorgeschriebene Temperatur Zinnphenylchlorid, als ölige Flüssigkeit zu Boden sinken und durch Umkrystallisiren aus Ligroin in triklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 42° erhalten werden. Zinnphenylchlorid ist im Gegensatz zu Zinnaethylchlorid sehr unbeständig und geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser überaus leicht in Zinnphenylhydroxylchlorid über:

$$Sn\,Cl_2\,(C_6H_5)_2 + H_2O = Sn\,(C_6H_5)_2\,ClOH + HCl.$$

Bei Ausführung der obigen Reaktion konnte das ölige Produkt nicht gewonnen werden, wohl aber schied sich

beim Erwärmen auf 85° ein gelblichweisses klebriges amorphes Pulver aus, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei 173° lag. Es musste also fast ausschliesslich aus Zinnphenylhydroxylchlorid bestehen. Um dies noch näher festzustellen, wurde die von Aronheim angegebene quantitative Methode befolgt.

Die Verbindung wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen und die mit Wasser aufgenommene Schmelze genau mit Salpetersäure neutralisirt, wobei Sn als $Sn\,O_2$ vollständig ausfällt und als solches bestimmt wird. Im Filtrate ist dann das Chlor quantitativ zu analysiren.

Berechnet für $Sn\,(C_6H_5)_2\,Cl\,OH$:	Gefunden:
Sn: 36,36 %	Sn: 35,98 %
Cl: 10,94 %	Cl: 11,23 %.

Die Reaktion geht also in der Weise vor sich, dass in statu nascendi wohl zuerst Zinnphenylchlorid gebildet wird, dies aber sofort sich in das bei weitem beständigere Zinnphenylhydroxylchlorid umsetzt, nach der Gleichung:

$$Sn\,Cl_4 + Mg\,(C_6H_5)_2 = Mg\,Cl_2 + Sn\,Cl_2\,(C_6H_5)_2$$
$$Sn\,Cl_2\,(C_6H_5)_2 + H_2O = Sn\,Cl\,OH\,(C_6H_5)_2 + HCl.$$

Erhitzt man nach Trennung des Zinnphenylhydroxylchlorids die Flüssigkeit über 85° hinaus, so scheiden sich auch hier Zinnverbindungen aus, welche hauptsächlich aus Zinnphenyloxyd und Zinnoxyd bestehen.

Chloroform und Magnesium-Diphenyl.

Zehn Gramm durch Äther-Benzol gelöstes Magnesiumdiphenyl wurde in eine geeignete Glasröhre gebracht und die äquivalente Menge Chloroform tropfenweise vorsichtig zugefügt. Jeder in die Flüssigkeit eintretende Tropfen des Chloroforms bildete beim Durchgleiten durch die Lö-

sung sogleich ein voluminöses Magma, so dass nach Hinzufügung der gesamten angewandten Menge des Chloroforms auf dem Boden der Röhre sich eine ziemlich bedeutende feste gallertartige Masse gebildet hatte. Die Röhre wurde geschlossen und beim Durchschütteln löste sich die unten abgesetzte durchsichtige Masse leicht auf. Sowohl während des Durchschüttelns, als auch noch einige Zeit nachher war eine mässige Erwärmung deutlich wahrzunehmen. Einige Stunden im Wasserbade gelinde erwärmt, färbte sich die Flüssigkeit dunkler und wurde die Bildung eines Niederschlages beobachtet.

Nach Öffnung der Röhre wurde der Niederschlag abfiltrirt, derselbe löste sich vollständig in Wasser und zeigte, dass er aus Magnesiumchlorid bestand. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand, eine krystallinische dunkelgelbe Substanz mit Benzol aufgenommen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurden schöne grosse wasserhelle Rhomboëder in Plattenform erhalten, deren Schmelzpunkt bei 75° lag. Die Vermutung, diese erhaltenen Krystalle seien vielleicht Triphenylmethan und zwar diejenige Krystallform, welche aus Benzol mit einem Molekül „Krystallbenzol“ auskrystallisirt und den oben angeführten Schmelzpunkt besitzt, fand ihre volle Bestätigung bei Ausführung der von E. und O. Fischer angegebenen Pararosanilinprobe. Einige Kryställchen in roter rauchender Salpetersäure gelöst, schieden mit Wasser behandelt, einen flockigen gelblichen Niederschlag aus. Dieser Niederschlag, gut ausgewaschen, löste sich in Eisessig und wurde weiter mit Zinkstaub reducirt. Aus dem mit Wasser verdünnten Filtrate schied sich auf Zusatz von Ammoniak ein graubrauner, flockiger Niederschlag aus. Dieser Niederschlag nun erzeugte mit

einigen Tropfen conc. Salzsäure auf dem Platinbleche erhitzt, nach Verdunsten der Salzsäure die prachtvoll karmoisinrote Farbenreaktion des Pararosanilins.

Die Umsetzung von Magnesiumdiphenyl mit Chloroform geht dementsprechend nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\ Mg\ (C_6H_5)_2 + 2\ CHCl_3 = 3\ Mg\ Cl_2 + 2\ CH(C_6H_5)_3.$$

Tetrachlorkohlenstoff und Magnesium-Diphenyl.

Durch die Einwirkung von Chloroform auf Magnesiumdiphenyl entsteht, wie wir oben gesehen haben, Triphenylmethan. Es lag nahe, zu versuchen, ob es nicht gelingen möchte, durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Magnesiumdiphenyl einen Körper zu erhalten, in dem alle vier Chloratome durch die Phenylgruppen ersetzt sind, nämlich das bisher vergeblich gesuchte Tetraphenylmethan. Die Umsetzung würde dann nach folgender Gleichung eintreten müssen:

$$2\ Mg\ (C_6H_5)_2 + CCl_4 = 2\ Mg\ Cl_2 + C(C_6H_5)_4.$$

Angewandt wurden zehn Gramm Magnesium-Diphenyl gereinigt und in Äther-Benzol gelöst. Wie oben angegeben, tritt nur eine sehr mässige Temperaturerhöhung ein, wenn Chloroform und Magnesiumdiphenyl auf einander einwirken und verläuft die ganze Reaktion in vollkommen ruhiger Weise. Ganz entgegengesetzt verhält sich der Prozess beim Chlorkohlenstoff. Hier fand eine überaus heftige und stürmische Reaktion statt; auch stieg die Temperatur so bedeutend, dass die bestimmte Menge Chlorkohlenstoffs nur sehr vorsichtig nach und nach hinzugefügt werden durfte und die ganze Operation in einer

Kältemischung vorgenommen werden musste. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Röhre 24 Stunden bei Seite gestellt. Der entstandene Niederschlag bestand aus Magnesiumchlorid. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft und hinterliess eine zähe schwarzbraune harzige Masse. Es gelang nur mit vieler Mühe, aus diesem harzigen Rückstande geringe Mengen Triphenylmethans nachzuweisen.

Auch durch wiederholt vorgenommene Versuche mit dem gleichen Reagens wurde kein günstigeres Resultat erzielt. Bei sorgfältigster Kühlung und selbst wenn man den Chlorkohlenstoff noch mit Benzol versetzt, um die Einwirkung möglichst ruhig und langsam vor sich gehen zu lassen, konnten, nach Beseitigung des gebildeten Chlormagnesiums, aus dem Filtrate nur eine geringe Menge einer amorphen, gelblichen Substanz erhalten werden, welche neben Phenylgruppen auch noch Chlor enthielt und weder aus Alkohol, noch aus Benzol zur Krystallisation gebracht werden konnte. Man muss annehmen, dass hier wohl hauptsächlich Chlorsubstitutionsprodukte des Tri- und auch des Diphenylmethans vorlagen.

Benzotrichlorid und Magnesium-Diphenyl.

Wiederholte Versuche, um durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Magnesiumdiphenyl Tetraphenylmethan zu erhalten, hatten, wie wir gesehen haben, stets nur ein negatives Resultat gegeben; doch war die Hoffnung noch nicht aufgegeben, vielleicht auf einem anderen Wege den gewünschten Körper zu erhalten.

Triphenylmethan wird nicht allein durch Einwirkung von Chloroform auf Magnesiumdiphenyl erhalten; auch

Benzalchlorid wirkt auf das Organometall in gleicher Weise ein, wie aus folgender Gleichung hervorgeht [1]):

$$Mg\,(C_6H_5)_2 + C_6H_5\,CHCl_2 = Mg\,Cl_2 + (C_6H_5)_3\,CH.$$

Wird nun für Benzalchlorid — Benzotrichlorid (Phenylchloroform) angewandt, so müsste man erwarten, dass die Umsetzung in nachstehender Weise vor sich geht:

$$3\,Mg\,(C_6H_5)_2 + 2\,C(C_6H_5)\,Cl_3 = 3\,Mg\,Cl_2 + 2\,C(C_6H_4)_4.$$

Zehn Gramm in Äther-Benzol gelöstes Magnesiumdiphenyl wurden mit der etwas mehr als der theoretisch berechneten Menge Benzotrichlorid in Wechselwirkung gebracht. Es wurde beobachtet, dass entgegengesetzt des fast überall sonst so lebhaften Reaktionsverlaufes hier die Einwirkung so ruhig und gelinde vor sich geht, wie wir sie in ähnlicher Weise nur bei der Einwirkung des Chloroforms auf Magnesiumdiphenyl kennen gelernt haben. Nicht höher als 35—40° steigt das Thermometer während der Operation und die Lösung bleibt vollkommen klar. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Dieselbe färbte sich dunkler und es entstand ein Niederschlag. Durch Filtration wurden beide Teile getrennt, der Niederschlag bestand aus Magnesiumchlorid. Um aus dem gewonnenen Filtrate das noch vorhandene Benzotrichlorid zu entfernen, wurde dasselbe unter Zusatz von alkoholischer Kalilauge mit Wasser wiederholt tüchtig geschüttelt und erwärmt. (Benzotrichlorid zerfällt dabei in Benzoësäure und Salzsäure.) Es war auffallend, dass bei diesem Verfahren das Waschwasser nach kurzer Zeit stets eine schöne rosa Färbung annahm.

1) Fleck, Inaugural-Dissertation. Tübingen 1892.

Nach Beseitigung des Benzotrichlorids wurde das Filtrat durch einen Scheidetrichter gesondert und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdunsten des Benzols schied sich ein rötlichbrauner, glänzender Krystallkuchen aus, welcher jedoch noch soviel Benzol zurückhielt, dass es nicht möglich war, reine Krystallformen zu erhalten. Bei dem Versuche, aus alkoholischer Lösung bessere Resultate zu erzielen, wurde deutlich wahrgenommen, dass beim Abdampfen der heissen Alkohollösung auf dem Wasserbade an dem oberen Rande des Krystallisirschälchens sich eine kleine Parthie mattrosaroter Nädelchen niederschlugen, die einen deutlich grünen Metallglanz besassen; doch gelang auch hier die Isolirung von Krystallen nicht. Eine geringe Menge dieser aus Alkohol zurückgebliebenen Masse gab mit conc. Schwefelsäure eine schöne Fuchsinfärbung.

Am zweckmässigsten schien es daher zu sein, um eine reine Substanz zu erhalten, den Rückstand der Fraktionirung zu unterwerfen. Bei Ausführung dieser Operation trat die höchst merkwürdige Erscheinung auf, dass bei einer Temperatur von 150—151° eine kleine Anzahl blauvioletter Nädelchen sublimirte, welche leider bei dem Versuche, sie aus dem Kölbchen heraus zu sublimiren, sich zersetzten. Die übrige Masse verharzte vollkommen.

Fast bin ich geneigt anzunehmen, dass der bei der vorstehenden Reaktion immer von Neuem aufgetretene eigenartige Farbstoff ein Derivat des Triphenylmethans gewesen ist und zwar das Benzaurin:

$$C_6H_5—C\begin{cases}C_6H_4\,OH\\C_6H_4\,OH\\OH.\end{cases}$$

An dieser Stelle besonders möchte ich nicht unter-

lassen, die Annahme Flecks zu bestätigen, dass das Magnesiumdiphenyl im Stande ist, Sauerstoff aufzunehmen und Magnesiumphenylat zu bilden

$$Mg\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5.\end{matrix}$$

Wie nun O. Döbner [1]) nachgewiesen hat, entsteht Benzaurin, wenn Benzotrichlorid auf Phenol einwirkt:

I. $C_6H_5CCl_3 + 2\,C_6H_6O = C_6H_5CCl(C_6H_4OH)_2 + 2\,HCl.$

II. $C_6H_5CCl(C_6H_4OH)_2 + H_2O = HCl + C_{19}H_{16}O_3.$

Es liesse sich somit auch in unserem Falle die Entstehung des betreffenden Körpers sehr wohl erklären. —

Wird bei Ausführung der Reaktion Magnesiumdiphenyl im Überschuss angewandt, so geht der Prozess in ähnlicher Weise vor sich, wie oben angegeben. Auch hier wurde Chlormagnesium bei längerem Erwärmen ausgeschieden, nur entstand kein ähnlich gefärbter Körper, sondern man erhielt durch Umkrystallisiren aus Alkohol kleine weisse Plättchen, welche noch Chlor enthielten und einen hohen Schmelzpunkt von 240—241° besassen. —

Die Versuche, um mit dem so reaktionsfähigen Magnesiumdiphenyl das Tetraphenylmethan zu erhalten, sind demnach leider gescheitert. Ein erneuter Beweis dafür, dass es wohl schwerlich gelingen wird, auch die vierte Affinität des Kohlenstoffs durch die Phenylgruppe zu ersetzen.

Schlussbetrachtung.

Der grosse Unterschied zwischen den beiden analogen Phenylverbindungen des Quecksilbers und des Magnesiums

1) Annalen 217, 227.

besteht in erster Linie darin, dass die Reaktionsfähigkeit der Phenylverbindung des Magnesiums in gar keinem Verhältnis zu der des Quecksilbers steht. Während bei der letzteren Verbindung die Reaktion oft nur unter erhöhtem Drucke und längerem Erhitzen vor sich geht, tritt dieselbe beim Magnesiumdiphenyl ohne Ausnahme bei gewöhnlichem Drucke und fast stets unter sehr starker Selbsterhitzung ein. Und während bei der Quecksilberverbindung sehr oft nur eine der beiden Phenylgruppen und auch diese nicht immer, wie bemerkt, leicht durch andere einfache oder zusammengesetzte Radikale ersetzt werden kann und hier Monophenylchlor(brom)verbindungen gebildet werden, tauscht das Magnesiumdiphenyl überaus leicht beide Phenylgruppen gegen Chlor aus. Ein Beweis dafür, dass die Phenylgruppen bei dem Magnesium bei weitem nicht so fest gebunden sind, als dies beim Quecksilberdiphenyl der Fall ist.

Beobachtet man die Mehrzahl der mit dem Magnesiumdiphenyl vorgenommenen Reaktionen, so könnte es auffallen, dass man zu denselben Resultaten gelangt, wenn man nach der Friedel-Crafts'schen Methode das betreffende Reagens auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium einwirken lässt. Mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Phtalylchlorid liefert Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium-Ketone; mit Chloroform sowie mit Benzalchlorid liefert Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium-Triphenylmethan. Man könnte aus dieser vergleichenden Übersicht der Resultate vielleicht nicht mit Unrecht den Schluss ziehen, dass das Chloraluminium nicht als sogenannter „Überträger“ bei den bezeichneten Reaktionen auftritt, dass also vielleicht nur eine scheinbare sogenannte Contactwirkung existirt (vergl. Lothar Meyer, Grund-

züge der theoretischen Chemie, § 122 sogenannte Contactwirkungen) und dass auch hier das Aluminium vielleicht nur eine sehr lockere Verbindung mit den Phenylgruppen eingeht, die sich sofort wieder zersetzt. So dass z. B. die Reaktion mit Chloroform, Benzol und Chloraluminium in folgender Weise vor sich gienge:

$$\begin{aligned} & Al\,Cl_3 + CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = \\ \text{I.}\quad & \underline{Al(C_6H_5)_3} + 3\,HCl + \underline{CHCl_3} = \\ \text{II.}\quad & Al\,Cl_3 + CH(C_6H_5)_3. \end{aligned}$$

Das Chlormagnesium selbst ist nicht im Stande, wie die eingehenden Untersuchungen gezeigt haben, in analoger Weise wie das Chloraluminium derartige Umsetzungen hervorzurufen. —

Die überaus leichte Zersetzbarkeit des Magnesiumdiphenyls hatte zu den Hoffnungen berechtigt, es möchte gelingen, durch dasselbe auch zu dem Tetraphenylmethan zu gelangen, das hat sich leider nicht erfüllt. Immerhin aber gestatten die angegebenen charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen des Magnesiumdiphenyls die Schlussfolgerung, dass dasselbe unter den Phenylverbindungen der Organometalle wohl stets eine besondere Stellung einnehmen wird.